

Heta Ristola

Prosessijäteveden orgaanisen kuorman mittaaminen panimo- ja virvoitusjuomatehtaassa

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikka
Insinöörityö
10.6.2012

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Heta Ristola Prosessijäteveden orgaanisen kuorman mittaaminen panimo- ja virvoitusjuomatehtaassa 25 sivua + 4 liitettä 26.5.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Ympäristötekniikka
Ohjaajat	Prosessi-insinööri Sari Ignatius Lehtori Timo Meros
<p>Insinöörityön tavoitteena oli tutkia, soveltuuko LEW-100-mittari Oy Sinebrychoff Ab:n Keravan tuotantolaitoksen prosessijätevesien orgaanisen kuorman mittaamiseen. Yritys joutuu maksamaan korotettua jätevesimaksua prosessijäteveden suuren orgaanisen kuormittavuuden vuoksi. Tavoitteena olisi löytää mittari, jolla saataisiin mitattua jäteveden orgaaninen kuorma jatkuvatoimisena mittauksena. Insinöörityössä tutkimuksen kohteena oli mittari, jota käytetään epäorgaanisten ja orgaanisten aineiden pitoisuuksien mittaamiseen monilla eri teollisuuden aloilla.</p> <p>Työn alussa otettiin Sinebrychoffin prosessijäteveden mittauskaivoista näytteet ja lähetettiin ne analysoitavaksi ulkopuoliseen laboratorioon. Lisäksi Lium Oy teki vastekokeita, joissa tutkittiin mittarin elektrodien reagoimista kuuteen Sinebrychoffin tuotteeseen ja panimon jätehiivaan.</p> <p>Insinöörityön aikana otettiin tasausaltaaseen menevästä jätevedestä kertanäytteitä ja vuorokauden kokoomanäytteitä kolmen kuukauden ajan. Näytteistä mitattiin kemiallinen hapen kulutus (COD) ja verrattiin tuloksia mittarin mittaustuloksiin. Kertanäytteistä kirjattiin myös pH ja lämpötila sekä näytteenottoajan tuotantotiedot.</p> <p>Tutkimuksen aikana havaittiin mittarin reagoivan paljon orgaanista kuormaa sisältävään jäteveeseen, mutta mittarin avulla ei saatu selville suoraan orgaanisen kuorman määrää. Jos mittarin orgaanisen kuorman mittaamista halutaan yrittää kehittää, jokaisen osaston jätevesiputkeen täytyisi laittaa oma mittari, jolloin voitaisiin paremmin saada selville elektrodien reagoiminen eri komponentteihin ja orgaaniseen kuormaan.</p>	
Avainsanat	orgaaninen kuorma, COD, kemiallinen hapenkulutus, BOD

Author Title Number of Pages Date	Heta Ristola Measuring organic load of process waste water in a brewery and soft drinks factory 25 pages + 4 appendices 26 May 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Environment Technology
Instructors	Sari Ignatius, Process Engineer Timo Meros, Senior Lecturer
<p>The purpose of this thesis project was to investigate whether the LEW-100 measuring instrument is suitable for measuring of organic load of Sinebrychoff's process waste water. The company pays a raised waste water fee due to its high level of organic load. The target was to find an inline measuring instrument to measure the level of organic load. In this thesis project the object of investigation was a measuring instrument which is used to measure concentrations of inorganic and organic substances in many industrial fields.</p> <p>At the beginning of the project were taken from Sinebrychoff's measuring wells of process waste water. The samples were sent to be analyzed by an external laboratory. Liqum Oy did response tests to study electrodes' reaction to six Sinebrychoff's products and waste yeast.</p> <p>For three months, single and composite samples were taken from the waste water that was led to the equalization tank. The chemical oxygen demand (COD) was determined from the samples and the results were compared with the measuring instrument results. Production data, pH and temperature of single samples were also noted down.</p> <p>During the thesis project it was observed that the measuring instrument reacted to waste water containing a high level of organic load, but the measuring instrument could not directly indicate the concentration of the organic load. If the company wants to develop the measurement of the organic load with Liqum, it would be necessary to install a measuring instrument in the waste water pipes of every department. Then, it would be easier to resolve the electrodes' reaction to different components and organic loads.</p>	
Keywords	Organic load, COD, Chemical oxygen demand, BOD

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Oy Sinebrychoff Ab	2
3	Tehtaan jätevedet	2
3.1	Yleistä	2
3.2	Panimo	3
3.3	Virvoitusjuomaosasto	4
3.4	Täyttöosasto	4
3.5	Logistiikkaosasto	4
4	Jätevesilaitos	4
5	Liquim Early Warning LEW-100	6
6	Orgaaninen kuorma	6
6.1	Yleistä	6
6.2	Kemiallinen hapenkulutus	7
6.3	Biokemiallinen hapenkulutus	8
7	Sähkökemiallinen ja potentiometria	8
7.1	Sähkökemiallinen yleisesti	8
7.2	Sähkökemiallinen reaktio	9
7.3	Potentiometria	10
8	Mittaukset ja tulokset	10
8.1	COD-mittaukset	10
8.2	Mittauskaivonäytteet	11
8.3	Juomien ja jätehiivan vastekokeet	12
8.4	Liquim Early Warning LEW-100-mittaukset	15
8.4.1	Virvoitusjuoman perusmehun hävittäminen	16
8.4.2	Mallasuutteen hävittäminen	18
8.4.3	Oluen hävittäminen	20
8.4.4	Oluen täytön aloitus tölkkilinjalla	21
8.4.5	Jätehiivasäiliön pesu	22

9	Johtopäätökset	23
	Lähteet	25
	Liitteet	
	Liite 1. Mittaustulokset	
	Liite 2. Kertanäytteiden COD-tulokset ja pH:t	
	Liite 3. Kokoomanäytteiden COD-tulokset ja pH:t	
	Liite 4. Tammikuun mittaustulokset	

1 Johdanto

Työn tavoitteena on selvittää, soveltuuko Lium Oy:n Early Warning LEW-100 -mittari Oy Sinebrychoff Ab:n jätevesien orgaanisen kuorman mittaamiseen. Työn tilaajana on Oy Sinebrychoff Ab, ja työ tehdään yhteistyössä Lium Oy:n kanssa. Oy Sinebrychoff Ab valmistaa ja markkinoi oluita, siidereitä, lonkeroita sekä virvoitus- ja energiajuomia. Yrityksen tuotantolaitos sijaitsee Keravalla.

Sinebrychoffin jätevedet menevät tasausaltaan kautta kaupungin viemäriverkostoon ja siitä edelleen käsiteltäviksi HSY:n Viikinmäen jätevedenpuhdistamolle Helsinkiin. Tehtaalla syntyy jätevettä noin $1,6 \text{ m}^3$ tuhatta tuotettua litraa kohden. Jäteveden kemiallinen hapen kulutus (COD) on $5,0 \text{ kg/m}^3$ ja biologinen hapen kulutus (BOD) $3,7 \text{ kg/m}^3$. Jäteveden orgaaninen kuorma on melko suuri, ja Sinebrychoff joutuu maksamaan vuosittain suuren summan rahaa paljon orgaanista ainesta sisältävästä jätevedestä. Mittarin tarkoituksena on huomata suuret orgaaniset kuormat, jolloin saataisiin selville suurien orgaanisten kuormien aiheuttajat ja mahdollisesti vähennettyä jäteveden orgaanista kuormaa.

Tällä hetkellä prosessijäteveden orgaanisen kuorman mittaus perustuu kerran viikossa otettaviin näytteisiin, joista analysoidaan COD ja pH tehtaan omassa laboratoriossa. Lisäksi kaupungin viemäriverkostoon menevästä prosessijätevedestä otetaan 3 - 4 kertaa kuukaudessa näyte, joka lähetetään analysoitavaksi ulkopuoliseen laboratorioon. Jatkuvatoimisen mittarin avulla saataisiin parempi kokonaiskuva orgaanisen kuorman pitoisuudesta prosessijätevedessä.

Työn aikana otetaan tehtaalta tulevasta jätevedestä noin kaksi kertaa viikossa kokoomanäyte sekä kokoomanäytteen keräämisen aikana 5 kertaäytettä. Kokoomanäyte on 24 tunnin keräilynäyte, jolloin saadaan kokonaiskuva vuorokauden COD-pitoisuudesta jätevedessä. Kertaäytteiden COD-tuloksia verrataan mittarin mittaustuloksiin.

2 Oy Sinebrychoff Ab

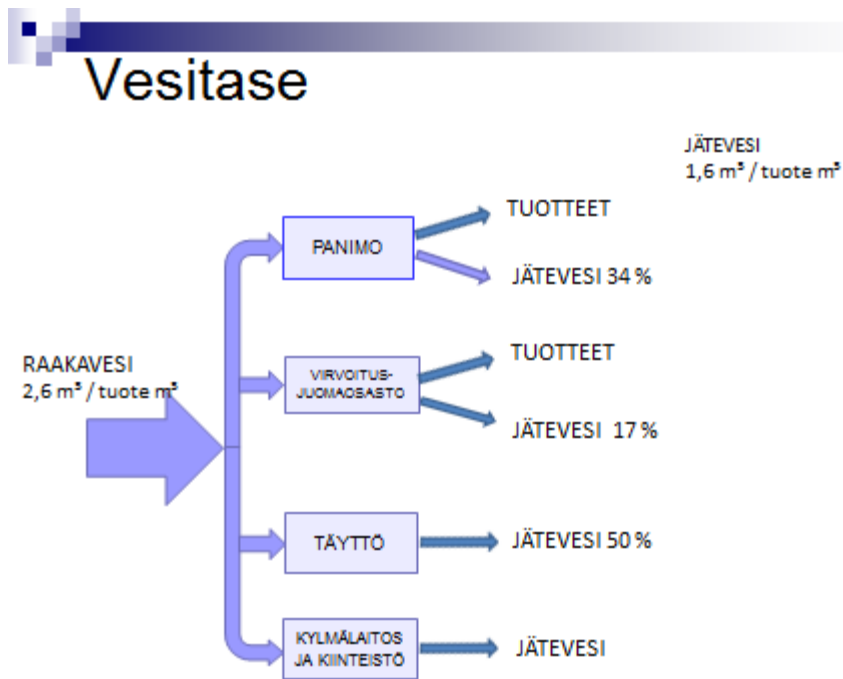
Oy Sinebrychoff Ab valmistaa ja markkinoi oluita, siidereitä, lonkeroita sekä virvoitus- ja energiajuomia. Sinebrychoff aloitti panimotoiminnan jo vuonna 1819, ja se on tänä päivänä Pohjoismaiden vanhin panimo ja vanhin elintarvikealan yritys Suomessa. Yrityksen tuotantolaitos sijaitsi pitkään Hietalahdessa Helsingissä 1820-luvulta vuoteen 1992 asti. Vuonna 1992 Sinebrychoff muutti nykyisiin tiloihin Keravalle. Henkilöstöä yrityksellä on yhteensä noin 920 henkilöä. Sinebrychoff kuuluu kansainväliseen Carlsberg-konserniin. (1,2,3)

Sinebrychoffin liikevaihto oli 363 miljoonaa euroa vuonna 2010, ja se on panimo- ja virvoitusjuoma-alan markkinajohtaja Suomessa 48 prosentin markkinaosuudella (vuosi 2010). Yrityksen kokonaistuotanto vuonna 2010 oli 384 miljoonaa litraa, josta viennin osuus oli noin 5 %. (3)

3 Tehtaan jätevedet

3.1 Yleistä

Keravan tuotantolaitoksella syntyy jätevettä vuodessa yhteensä noin 647 000 m³. Yhtä tuotettua litraa kohti syntyy jätevettä 1,6 l. Prosessijätevesiä syntyy panimossa, virvoitusjuomaosastolla, täytössä ja logistiikkaosastolla. Jätevesimääriä ei ole mittaroitu osastokohtaisesti vaan ainoastaan jäteveden kokonaismäärä mitataan. Puhtaan veden määrät on mittaroitu. Kuvassa 1 on esitettyinä arviot osastokohtaisista jätevesimääristä prosentteina kokonaisjätevesimäärästä. Panimon ja virvoitusjuomaosaston jätevesimäärät on laskettu vähentämällä käytetystä puhtaan veden määrästä tuotetut juomamäärät. Täyttöosaston jätevesimäärä on käytetyn puhtaan veden määrän ja juomatappioiden summa.



Kuva 1. Vesitase.

Tehtaan saniteettijätevedet menevät kaupungin viemäriverkostoon. Saniteettijätevedet yhtyvät prosessijätevesiin lähellä tehtaan rajaa. Saniteettijätevesien verkostoon kuuluvat myös tehtaalla olevat öljyn- ja rasvanerotuskaivot. Kaupungin viemäriverkostosta jätevedet johdetaan HSY:n Viikinmäen jätevedenpuhdistamoon. (4)

3.2 Panimo

Panimolla jätevesiä syntyy erilaisista pesuista, oluen valmistuksesta, tuotehävityksistä ja vesisyrjäytyksistä. Panimon jätevesien osuus on noin 34 % tehtaan kokonaisjätevesimäärästä. Jäteveden orgaanista kuormaa lisäävät panimolla eniten olut ja hiiva. Muita orgaanisen kuorman aiheuttajia ovat vierre, mäsäysjäte, panimosiirappi ja glukoosi. Jäähdytysnesteinä käytettävä glykoli on myös mahdollinen orgaanisen kuorman aiheuttaja, mutta vain poikkeustilanteissa, esimerkiksi vuototapauksissa. (5,6)

3.3 Virvoitusjuomaosasto

Virvoitusjuomaosaston jätevedet tulevat erilaisista pesuista, tuotehävityksistä ja vesisyrjäytyksistä. Osastolta tulee noin 17 % koko tehtaan jätevesistä. Virvoitusjuomaosastolla jäteveden orgaanista kuormaa aiheuttavat mehutiivisteet, 67-prosenttinen nestesokeri, etanoli, virvoitusjuomat, siiderit ja lonkerot. (7)

3.4 Täyttöosasto

Täyttöosastolla jätevettä syntyy täyttölinjojen pesuista, lasipullojen pesusta, vesisyrjäytyksistä ja joillakin linjoilla käytössä olevasta märkävoitelusta. Osaston osuus koko tehtaan jätevesistä on noin 50 %. Täyttöosastolla jäteveden orgaaniset kuormittajat ovat olut, virvoitusjuomat, siiderit, lonkerot sekä ratavoiteluaine. Jäähdytysnesteinä käytettävä glykoli on myös mahdollinen orgaanisen kuorman aiheuttaja. (8)

3.5 Logistiikkaosasto

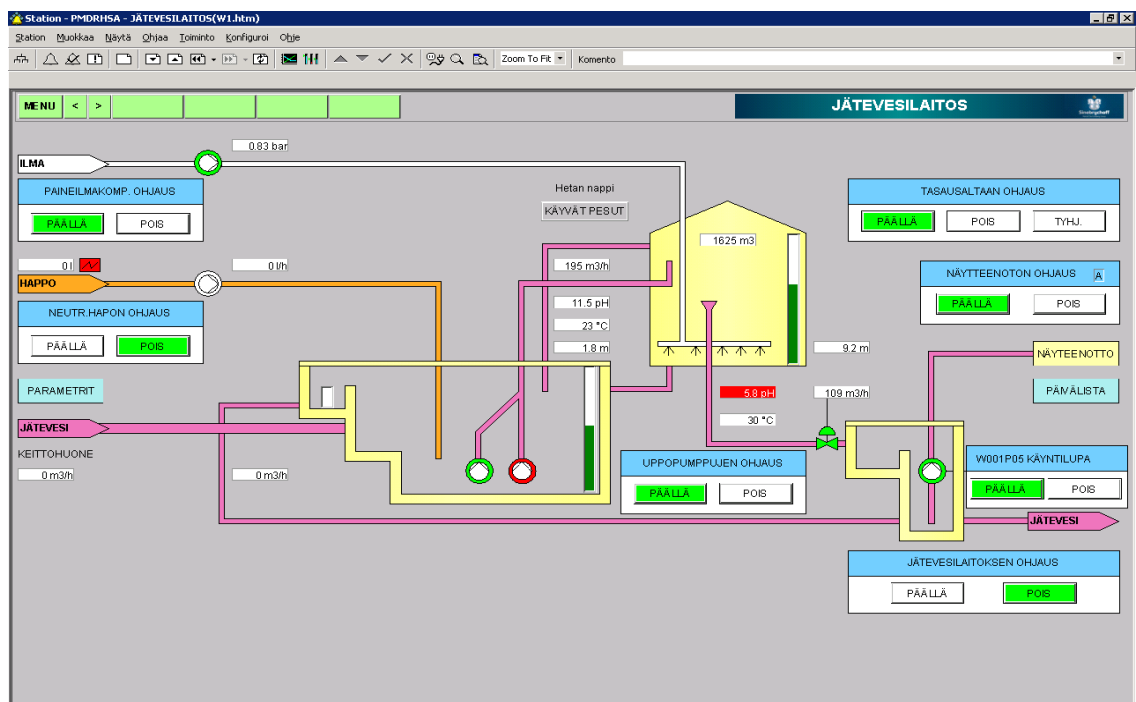
Logistiikkaosastolla suoritetaan pakattujen tuotteiden tuotehävitykset. Suurimmat tuotehävitykset pyritään suorittamaan päivinä, jolloin muualta tehtaalta tulee jätevesiä mahdollisimman vähän, jottei tapahtuisi jäteveden COD-sopimusrajan ylityksiä.

4 Jätevesilaitos

Jätevesilaitoksen tarkoitus on tasata prosessijätevesien laatu kaupungin viemäriverkostoon laskemista varten. Jätevesilaitoksen tasausallas toimii myös tehtaalla olevien laitteiden pesukeskussäiliöiden varoaltaana. Prosessijätevedet menevät pumppausaltaaseen, josta vesi pumpataan uppopumpulla 1 500 m³:n tasausaltaaseen. Tasausaltaassa tapahtuu jätevesien tasoittuminen. Tasausaltaassa bakteerit hajottavat jäteveden orgaanista ainesta. Jäteveden viipymä tasausaltaassa on noin vuorokausi. Tasausaltaasta jätevesi poistuu ylivalumana. Tasausaltaasta lähtevän jäteveden pH on laskenut noin 7:ään ja COD on n. 5,0 kg/m³. Kuvassa 2 on jätevesilaitos ja kuvassa 3 jätevesilaitoksen valvomonäyttö. (4)



Kuva 2. Jätevesilaitos.



Kuva 3. Valvomonäyttö.

5 Liqum Early Warning LEW-100

Liqum Early Warning (LEW-100) -mittauslaitteistoon kuuluvat läpivirtausyhde, sondi ja langaton tukiasema (HUB), jossa on dataliikenneyhteydellä varustettu SIM-kortti. HUB lähettää tiedot noin 15 minuutin välein Liqum Oy:n palvelukeskukseen Liqum Remote Monitoring Centeriin. HUB pystyy varastoimaan sondilta tulevaa tietoa kaksi viikkoa, jos matkapuhelinverkko ei toimi. Palvelinkeskuksessa tiedot käsitellään ja muutetaan informaatioksi, josta muodostetaan veden laatuindeksi. Laatuindeksi ja mittaus-signaalit ovat asiakkaan nähtävissä omilla tunnuksilla internetissä. Vesi johdetaan läpivirtausyhteen läpi vähintään virtausnopeudella 20 l/s, jotta mittauspinta pysyisi puhtaana. (9)

LEW-100-mittari on jatkuvatoiminen mittari, joka mittaa monien orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia jopa muutaman ppb:n (parts per billion) tarkkuudella. LEW 100-mittari mittaa jännitettä eli potentiaalia eroa työ- ja referenssielektrodin välillä. Liuosympäristön ollessa monimutkainen, voidaan siitä saada enemmän tietoa käyttämällä useita eri metalleja työelektrodeina. Tällöin jollain elektrodilla voidaan saada mitattua sähkökemiallisia signaaleja, joita muilla elektrodeilla ei havaita. Tutkimuksessa käytetyssä mittarissa on 7 työelektrodipintaa. Työelektrodin pinnalla tapahtuvat hapetus- ja pelkistymisreaktiot muuttavat elektrodin potentiaalia. Jätevedessä olevien eri aineiden ionien konsentraatioiden muutokset näkyvät siten elektrodin potentiometrisen mittauksen muutoksina. (9,10)

6 Orgaaninen kuorma

6.1 Yleistä

Vesinäytteen orgaanisen aineksen määrän selvittäminen on monimutkainen ja herkkä prosessi, koska orgaaninen aines esiintyy erilaisina kemiallisina yhdisteinä ja eri hajoamisvaiheissa. Kokonaiskuva orgaanisen aineksen määrästä ei ole mahdollista saada yhdellä menetelmällä, vaan vertailemalla eri menetelmien tuloksia. Lisäksi orgaanisen aineksen määrää kuvaavia parametreja on olemassa useita. (11)

Aerobiset mikrobit käyttävät orgaanista ainesta ravinteena, jolloin se hapettuu hiilidioksidiksi ja vedeksi. Hapettomissa olosuhteissa, kuten jätevedessä tai pilaantuneessa vedessä, bakteerit ottavat hapen nitraateista ja nitriiteistä sekä myös sulfaateista, jolloin jäännöstuotteena syntyy rikkivetyä. Tämä hapettumisilmiö on hyvin vaikea toteuttaa laboratoriomittakaavassa. Kuitenkin jotkin menetelmät, esimerkiksi biologinen hapen kulutus (BHK), sallivat biologisen hapettumisen lisääntymisen, vaikka siitä on myös haittaa. (11)

On kehitetty muutamia kemiallisia menetelmiä, joilla orgaaninen aines hapettuu täydellisemmin ja toistettavuus on parempi. Osa näistä perustuu kemiallisten reagenssien käyttämiseen ja biologisten menetelmien välttämiseen. Kemiallinen hapen kulutus (COD) on tällainen menetelmä. Kuitenkin orgaanisten partikkeleiden hajoaminen voi olla erilaista biologisten menetelmien avulla kuin kemiallisilla menetelmillä. Siksi erilaisilla menetelmillä saatuja tuloksia voi olla vaikea vertailla. Varsinkin ylihapettuminen saavutetaan käyttämällä vahvaa hapetinta, esimerkiksi kaliumdikromaattia, jolloin monilla orgaanisilla yhdisteillä hapettuminen on täydellisempää kuin biologinen hapettuminen. Seurauksena COD-tulokset voivat olla niin korkeita, että biologisissa olosuhteissa kestäisi kauan, ennen kuin tällaiset hapettumistulokset saavutettaisiin. (11)

Toinen tapa arvioida orgaanisen aineen määrä on mitata näytteessä oleva kokonaishiilen määrä (TOC = Total Organic Carbon). Menetelmät ovat kehittyneet viime vuosina ja niiden suuri etu on soveltuvuus melkein kaikille orgaanisille tuotteille. Lisäksi tulokset tulevat nopeasti ja mittaukset voidaan helposti automatisoida. (11)

6.2 Kemiallinen hapenkulutus

Kemiallinen hapen kulutus (COD, Chemical Oxygen Demand) kuvaa sitä happimäärää, joka tarvitaan vedessä olevan orgaanisen aineksen pelkistämiseen kemiallisilla menetelmillä. Mitä suurempi jäteveden COD-arvo on, sitä enemmän jätevesipäästöt kuluttavat vesistöissä happea. Tämä parametri on tärkeä tarkkailtaessa veden laatua, ja se on laajalti käytössä analyttisissä laboratorioissa. Mittauksen etuja ovat lyhyt analyysi-aika, yksinkertaisuus ja parempi toistettavuus verrattuna BOD-määrittelyyn. Lisäksi BOD-arvo voidaan laskea COD-tuloksesta, vaikkakin matemaattinen suhde voi vaihdella suu-

resti näytteiden välillä. Tämä korrelaatiovajausta johtuu siitä, että joillakin bakteereilla on parempi hapettamiskyky kuin millään kemiallisella hapettimella, ja taas toisaalta kemiallinen hapettuminen voi olla täydellisempää kuin bakteerien avulla tapahtuva biologinen hapettuminen. (11,12)

6.3 Biokemiallinen hapenkulutus

Biokemiallinen hapenkulutus (Biochemical Oxygen Demand, BOD) tarkoittaa sitä happimäärää, joka kuluu orgaanisten aineiden biologiseen hajottamiseen määrätyissä oloissa ja tiettyä aikaa. Yleensä aika on 5 tai 7 vuorokautta ja lämpötila 25 °C. Menetelmästä käytetään myös nimityksiä biologinen hapenkulutus (BHK) sekä biologinen hapentarve (BHT). (11,13)

Määrittämisessä on tarkoituksena yrittää jäljitellä luonnon hajoamistapahtumia. Happea vaativat hajottajaorganismit, pääasiassa bakteerit, hajottavat veden orgaanista ainesta ja käyttävät sitä kasvuunsa ja energiatarpeen tyydyttämiseen. Menetelmällä saadaan selvitettyä veden sisältämän helposti hajoavan orgaanisen aineksen määrä. Määrittäystä käytetään paljon jäteveden orgaanisen aineksen poistoprosessien tehokkuuden kuvaamiseen. Johtuen menetelmän biologisesta ominaisuudesta sen käyttö sekä tulkinta ovat usein hankalia. Lisäksi kokeen toistettavuus on välillä mahdotonta, koska BOD muuttuu ajan kuluessa. (11,13)

7 Sähkökemiallinen ja potentiometria

7.1 Sähkökemiallinen yleisesti

Sähkökemiallinen on kemian osa-alue, joka tutkii sähkövarauksellisten hiukkasten ja niiden muodostaman systeemin fysikaalisia ominaisuuksia ja reaktioita sekä hiukkasten kuljetusta systeemeissä. Hiukkaset ovat yleensä ioneja, ionikomplekseja tai makromolekyylejä. Sähköiset hiukkaset ja niiden väliaine, joka on yleensä neste ja tyypillisimmin vesi, muodostavat yhdessä elektrolyyttiliuoksen. (14)

Sähkökemiallinen reaktio on aina heterogeeninen, eli se tapahtuu kiinteällä elektrodilla tai jollain muulla faasien välisellä rajapinnalla. Elektrodit ovat useimmiten metalleja tai muita hyvin johtavia kiinteitä aineita. Elektrodit on yhdistetty toisiinsa ulkoisen virtapiirin avulla. Elektrolyyttiliuosten, elektrodien ja ulkoisen virtapiirin muodostamaa systeemiä kutsutaan sähkökemialliseksi kennoksi. (14)

Sähkökemiallisia kennoja on olemassa kahta tyyppiä: galvaanisia kennoja ja elektrolyysikennoja. Galvaanisissa kennoissa eli sähköpareissa jännite kehittyy itsestään elektrodien välille. Galvaaninen kenno on jännitelähde, jonka toiminta perustuu kennon elektrodeilla tapahtuviin hapettumis-pelkistymisreaktioihin. Elektrolyysikennoissa kemiallinen reaktio saadaan tapahtumaan ulkoisen sähkövirran avulla. (15)

7.2 Sähkökemiallinen reaktio

Sähkökemiallisessa reaktiossa tapahtuu aina elektronin siirtyminen hiukkasesta toiseen. Tällaista tapahtumaa kutsutaan redox-reaktioksi tai hapetus-pelkistysreaktioksi. Sähkökemiallinen reaktio tapahtuu kiinteällä elektrodilla tai jollain muulla faasien välisellä rajapinnalla. Reaktion nopeus riippuu elektrodin potentiaalista sekä myös lämpötilasta ja paineesta. Hapettuminen on elektronin luovuttamista ja pelkistyminen elektronin vastaanottamista. Molekyyli tai aine, joka pystyy hapettamaan toisen, on hapetin. Pelkistävä aine tai molekyyli on pelkistin. Aineiden ja molekyylien hapettamis- ja pelkistämisminaisuudet riippuvat niiden elektroniverhosta sekä jossain määrin väliaineen ominaisuuksista. (14)

Sähkökemiassa perinteisesti käytetyt elektrodit on valmistettu hyvin sähköä johtavista kiinteistä materiaaleista, kuten metalleista, grafiitista tai indium-tinaoksidilasista (ITO). Elektrodi vaihtaa elektronin reagoivan hiukkasen kanssa, ja vastaanottaa elektronin ulkoiselta virtapiiriltä tai luovuttaa sille elektronin. Elektrodin pintaa myös usein muokataan erilaisilla pinnoitteilla tai funktionaalisilla ryhmillä. Tällöin voidaan parantaa elektrodin spesifisyyttä tietyille reagenssille. (14)

7.3 Potentiometria

Potentiometria on mittaamenetelmä, jossa mitataan kahden elektrodin välistä potentiaaliero eli kennopotentiaalia. Näitä elektrodeja kutsutaan työelektrodiksi ja vastaelektrodiksi. Työelektrodilla tapahtuu kiinnostuksen kohteena oleva reaktio ja vastaelektrodin tehtävänä on pitää yllä liuoksen elektroneutraalisuus. Vastaelektrodilla tapahtuu siis päinvastainen reaktio työelektrodiin nähden (hapetus tai pelkistys). Vastaelektrodia, jonka potentiaali pysyy vakiona, kutsutaan vertailu- eli referenssielektrodiksi. (14)

Potentiometristä mittausta voidaan käyttää esimerkiksi standardipotentiaalien, tutkittavan aineen konsentraation, elektrolyyttien keskiaktiivisuuskertoimien, happo- ja emäsvakioiden, kompleksiyhdisteiden stabiilisuusvakioiden sekä hapetus- ja pelkistysreaktioiden tasapainovakioiden määrittämiseen. Tunnetuin esimerkki potentiometrisestä mittauksesta on pH-mittari. (14)

Redox-potentiaali on potentiometrinen mittausta, jossa mitataan hapettumis-pelkistymisreaktion potentiaali. Eri aineilla on erilainen kyky luovuttaa tai vastaanottaa elektroneja. Hapettumis-pelkistymisreaktiossa elektroneja vastaanottava komponentti pelkistyy ja elektroneja luovuttava komponentti hapettuu. Redox-potentiaalilla voidaan selvittää, onko liuos aerobinen vai anaerobinen ja onko kemiallinen komponentti kuten rautaoksidi tai -nitraatti pelkistynyt tai ollut läsnä liuoksessa hapettuneessa muodossa. (9,14)

8 Mittaukset ja tulokset

8.1 COD-mittaukset

Tehtaalta tulevasta jätevedestä ennen tasausallasta otettiin noin kaksi kertaa viikossa kokoomanäyte. Kokoomanäytteen rinnalla otettiin lisäksi noin viisi kertainäytettä vuorokauden aikana. Kertainäytteet otettiin noin kahden tunnin välein. Kokoomanäytteistä mitattiin Sinebrychoffin laboratoriossa kemiallisen hapen kulutus (COD) sekä pH. Kertainäytteistä mitattiin kemiallisen hapen kulutus. Lisäksi kirjattiin ylös kertainäytteiden pH:t ja lämpötilat.

Näytteiden kemiallinen hapen kulutus määritettiin LASA 100 -fotometrillä. Mittauksessa käytettiin Dr. Lange LCK 014 COD -kyvettejä, jotka sisältävät elohopeasulfaattia, 65 % rikkihappoa ja kaliumdikromaattia. Hapettuvat aineet reagoivat rikkihappokaliumdikromaattiliuoksessa, jossa hopeasulfaatti toimii katalyyttinä. Elohopeasulfaatin avulla peitetään näyteveden kloridit. Kromi (Cr^{3+}) reagoi liuoksessa muodostaen vihreän värin.

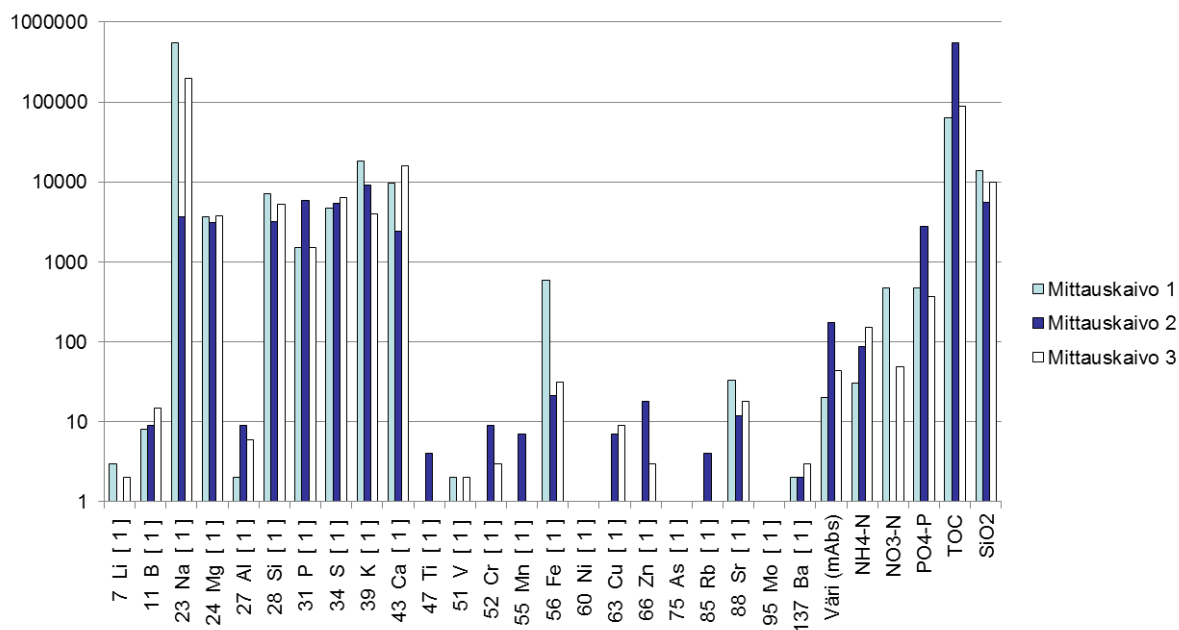
Kyvetteihin pipetoitiin 0,5 ml jätevettä. Kyvettejä lämmitettiin ennen mittausta kuiva-
hauteessa 148 °C:ssa kaksi tuntia. Lämmityksen jälkeen kyvettien annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi ennen fotometrillä mittaamista. Fotometrin antama tulos oli kemiallisen hapen kulutus mg/l O_2 . COD-mittaustulokset on esitettyä liitteessä 1. Kertanäytteiden ja kokoomanäytteiden COD-tulokset ja pH:t on lisäksi esitettyä erikseen liitteissä 2 ja 3.

8.2 Mittauskaivonäytteet

Kolmesta mittauskaivosta otettiin 14.11.11 näytteet, jotka toimitettiin analysoitavaksi Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskukseen. Mittauskaivo 1:een tulevat virvoitusjuomaosaston jätevedet, mittauskaivo 2:een panimon keittuhuoneen jätevedet ja mittauskaivo 3:een muut panimon jätevedet, mm. oluensuodatusprosessin sekä pesu-
keskusten jätevedet. Taulukossa 1 on kerrottu näytteenottoaikojen tapahtumat osastoilla. Mittaustulokset on esitettyä kuvassa 4.

Taulukko 1. Mittauskaivonäytteidenottoaikojen tapahtumat.

Mittauskaivo	Osasto	Näytteenottoaika	Tapahtumat
1	Virvoitusjuomaosasto	14.11.11 klo 14.00	Kolajuoman valmistus, konttilinjan I412 pesu (13.43-14.30), BIB-linjan pesu (13.51-14.42), suolojen liuotus-tankin pesu (13.16-14.21)
2	Keittuhuone	14.11.11 klo 14.10	Vierteen valmistus
3	Olutprosessi/suodatus	14.11.11 klo 14.15	Suodatuslinjan pesu ilman suodattimia, hiivantaltteenottolinja ja valittu pohjaputki (13.09-14.18)

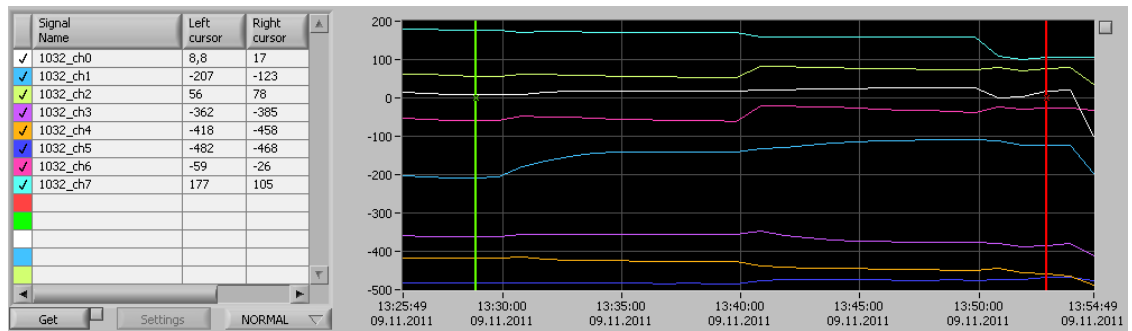


Kuva 4. Mittauskaivonäytteen tulokset.

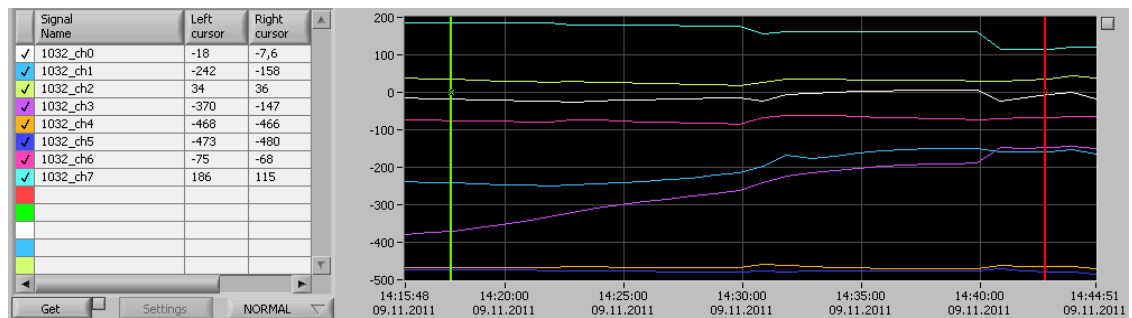
Mittauskaivojen 1 ja 3 vedet olivat melko samanlaisia. Ainoastaan raudan ja nitraattityypen määrä oli huomattavasti suurempi mittauskaivo 1:ssä. Mittauskaivo 2:ssa TOC:n määrä oli lähes 10-kertainen verrattuna mittauskaivoihin 1 ja 3. Näytteenottohetkellä panimolla oli käynnissä oluen keitot, mikä selittää suuren TOC-pitoisuuden mittauskaivo 2:ssa. Natriumin suuri määrä mittauskaivo 1:ssä ja 3:ssa saattoi johtua käynnissä olleista pesuista, joissa käytetään natriumhydroksidia.

8.3 Juomien ja jätehiivan vastekokeet

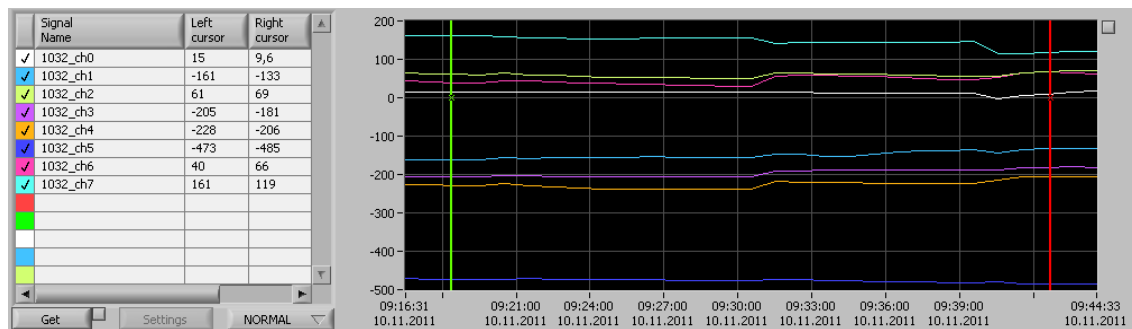
Liqum Oy teki vastekokeita, joissa tutkittiin, kuinka mittari reagoi kuuteen Sinebrychoffin tuotteeseen ja panimon jätehiivaan. Vastekokeissa Sinebrychoffin jäteveettä oli aluksi yksi litra ja siihen lisättiin 10 ml tuotetta. Seuraavaksi tuotetta lisättiin 100 ml jäteveeteeen, jolloin pitoisuus oli 100 ml/l. Viimeiseksi lisättiin 900 ml tuotetta, jolloin pitoisuus oli 500 ml/l. Lisäykset tehtiin 10 minuutin välein. Kuvissa 5 – 11 on esitetty vastekokeiden tulokset.



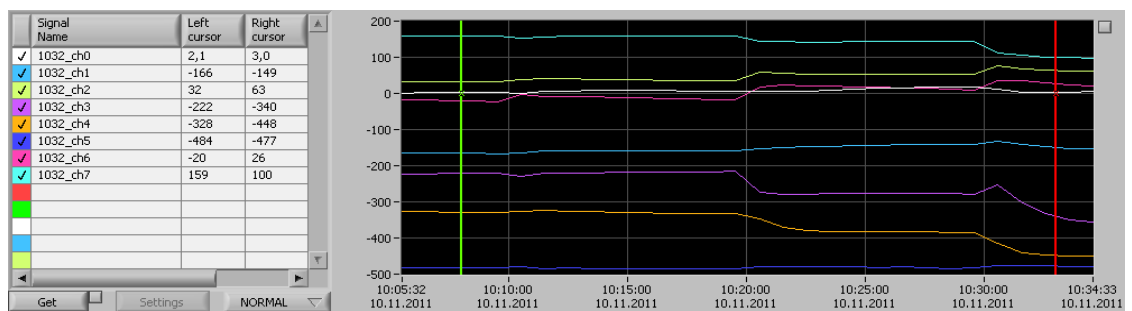
Kuva 5. Virvoitusjuoma 1:n vastekoe.



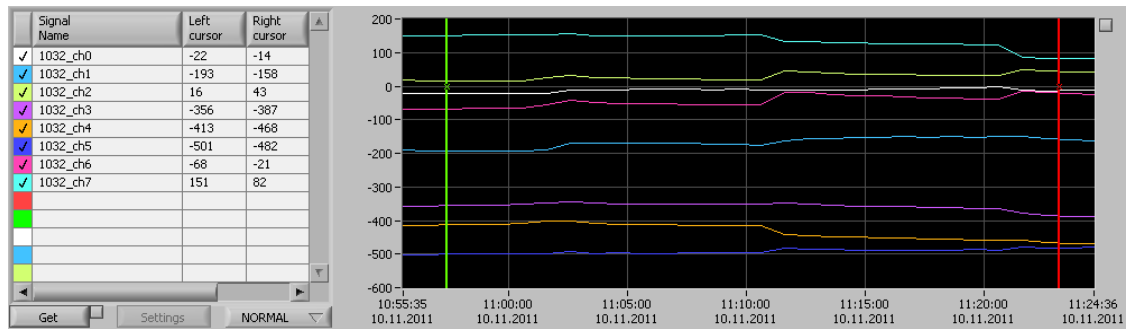
Kuva 6. Virvoitusjuoma 2:n vastekoe.



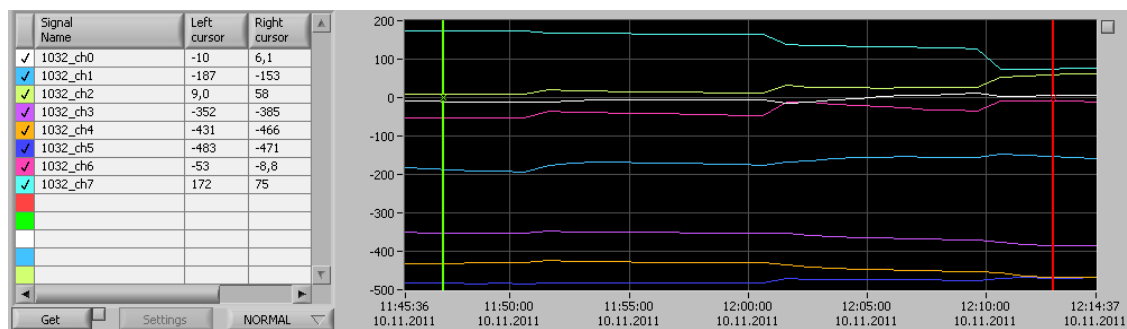
Kuva 7. Olut 4,7 % vastekoe.



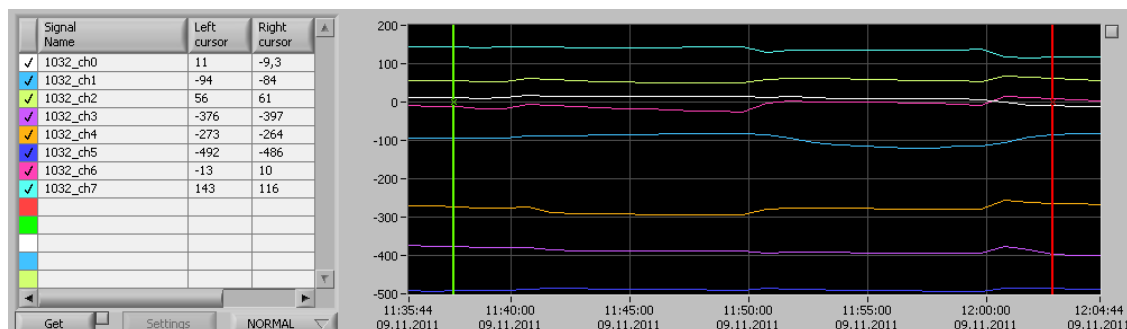
Kuva 8. Lonkero 4,7 % vastekoe.



Kuva 9. Siideri 4,7 % vastekoe.



Kuva 10. Energiajuoman vastekoe.



Kuva 11. Jätehiivan vastekoe.

Virvoitusjuoma 1:n vastekokeessa LEW-100-mittarin elektrodit 1 ja 7 reagoivat parhaiten. Mittarin elektrodeista 3 ja 1 reagoivat parhaiten virvoitusjuomaan 2, elektrodit 7 ja 1 olueen ja elektrodit 3 ja 4 lonkeroon. Siideriin reagoivat eniten elektrodit 7 ja 4. Energiajuoman vastekokeessa suurimmat muutokset olivat signaaleissa 7 ja 2. Jätehiivaan reagoivat eniten elektrodit 7, 6 ja 3. Taulukossa 2 on esitettyä kaikkien vastekokeiden elektrodien signaalimuutokset alkuhetkestä loppuhetkeen.

Taulukko 2. Elektrodiin signaalimuutokset.

TUOTE	Muutos							
	ch0	ch1	ch2	ch3	ch4	ch5	ch6	ch7
Virvoitusjuoma 1	8,2	84	22	-23	-40	14	33	-72
Virvoitusjuoma 2	10	84	2	223	-2	-7	7	-71
Olut 4,7%	-5	28	9	24	22	-12	26	-42
Lonkero 4,7%	1	17	31	-118	-120	7	46	-59
Siideri 4,7%	-8	35	27	-31	-55	19	47	-69
Energiajuoma	16	34	49	-33	-35	12	44	-97
Jätehiiva	20	10	4	-21	9	6	23	-27

8.4 Liqum Early Warning LEW-100-mittaukset

LEW 100 -mittari kiinnitettiin aluksi läpivirtausyhteeseen seinälle. Läpivirtausyhteeseen kiinnitettiin muoviletkut, joista toinen oli kiinnitetty jätevesiputkeen ja toinen näytteenottimeen. Ongelmana oli jätevesiputken ja muoviletkun liitoskohdan venttiilin tukkeutuminen, mikä aiheutti välillä virheellisiä mittarin lukemia. Mittarin paikka muutettiin 21.12.11, jolloin sondi kiinnitettiin suoraan jätevesiputken luuppiin (kuva 12).



Kuva 12. LEW-100-mittari kiinnitettynä jätevesiputken luuppiin.

Kertänäytteidenottoaikaan vastaavat mittaussignaalit ja indeksit kirjattiin muistiin (liite 1). Näin yritettiin löytää korrelaatiota COD-tulosten ja mittarin arvojen välillä. Mittarin signaalien perusteella laskettu indeksiarvo muutettiin 19.1.12.

Elektrodien reagoimista eri tuotteisiin yritettiin selvittää keräämällä näytteiden ottoaikaan vastaavat täyttöosaston tuotantotiedot ja osastojen pesutiedot. Pesutietojen keräämisen avuksi ohjelmoitiin käyttöhyödykkeen automaatiojärjestelmään painonappi, joka tulosti kaikki sen hetken käynnissä olleet pesut.

Liitteessä 4 on kuvattuna mittarin tammikuun mittaustulokset. Elektrodir 0 mittaussarvot liikkuivat pääasiassa välillä 0 – -400 mV, elektrodir 1 mittaussarvot välillä -100 – -500 mV ja elektrodir 2 arvot välillä 0 - -400 mV. Elektrodir 3 mittaussarvot vaihtelivat pääasiassa välillä -400 mV – -1200 mV, elektrodir 4 välillä -100 - -900 mV, elektrodir 5 mittaussarvot välillä 0 - -400 mV ja elektrodir 6 arvot välillä 0 - -300 mV. Viikonloppuisin pumppausaltaan pumpun ollessa välillä pois päältä mittaustuloksissa ei ollut virtausta ja mittaussarvoissa oli suurempia vaihteluja. Virtauskatkosten aikaisia mittaustuloksia ei oteta huomioon vertaillessa mittarin mittaustietoja ja orgaanista kuormaa.

8.4.1 Virvoitusjuoman perusmehun hävittäminen

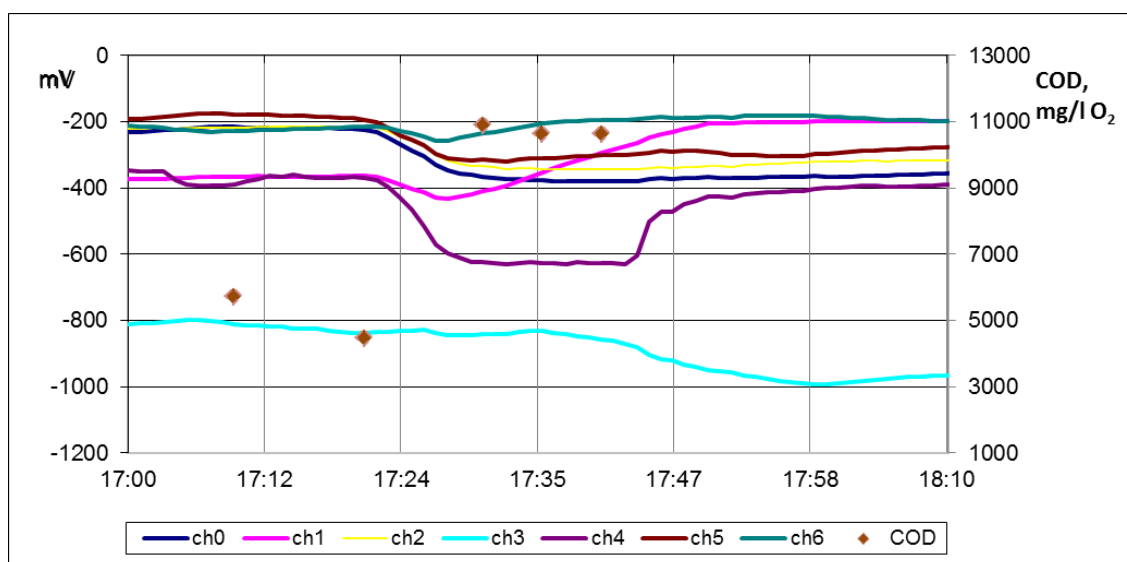
2000 l virvoitusjuoman perusmehua päätettiin hävittää viemäriin. Mehun hävitysajaksi yritettiin valita ajankohta, jolloin muualta tehtaalta tulisi jätevettä mahdollisimman vähän. Tällöin nähtäisiin, kuinka perusmehu vaikuttaa mittariin, ja häiritseviä tekijöitä, kuten mm. muut tuotteet, olisi mahdollisimman vähän. Mehun viemärointi aloitettiin klo 17. Viemäroinnin aikana otettiin 7 jätevesinäytettä noin 10 minuutin välein. Näytteiden pH:t ja lämpötilat sekä mittarin antamat indeksi- ja signaalilukemat kirjattiin ylös.

Näytteistä mitattiin ensimmäiseksi Brix-arvot. Brix-arvo kertoo liuoksen sokeripitoisuuden. Sokeri on yksi orgaanisen kuorman aiheuttajista. Brix-tulosten perusteella valittiin näytteet, joista mitattiin COD-arvot. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 3. Suurin COD-pitoisuus mitattiin näytteestä, joka otettiin kello 17.30. Sen COD-pitoisuus oli 10890 mg/l O₂. Myös Brix-arvo oli siihen aikaan suurin. Mitattiin myös perusmehun COD-arvo. Tulos oli 736 g/l O₂.

Taulukko 3. Virvoitusjuoman perusmehun hävitys viemäriin; näytteiden lämpötilat, pH:t, COD:t ja Brix-arvot.

Aika	Lämpötila	pH	COD, mg/l O ₂	Brix
17:09	26	12,13	5726	0,86
17:20	26	12,03	4476	0,68
17:30	27	10,89	10890	1,61
17:35	27	10,74	10631	1,50
17:40	26	10,71	10632	1,24
17:50	23	10,54	--	0,83
18:00	22	9,87	--	0,73
18:10	23	9,96	--	0,69

Kuvassa 13 on esitetty LEW-100-mittarin elektrodien reagoiminen jätevedessä olleeseen perusmehuun. Elektrodin 4:n mittaussignaali lähti laskemaan voimakkaasti kello 17.20. Myös elektrodien 0, 1, 2 ja 5 signaaleissa tapahtui huomattavat muutokset samaan aikaan. Signaalimuutosten perusteella voi päätellä, että jäteveden matka virvoitusjuomaosastolta jätevesilaitokselle kestää noin 20 minuuttia.



Kuva 13. Virvoitusjuoman perusmehun näkyminen LEW-100-mittauksessa.

8.4.2 Mallasuutteen hävittäminen

Vanhentunut mallasuute päätettiin hävittää viemäriin. Mallasuute on siirappimaista ja se päätettiin laimentaa kuumalla vedellä, jotta hävitys viemäriin onnistuisi helpommin. Laimennettua mallasuuteliuosta oli 120 l, ja sen hävitys aloitettiin klo 9.30. Mallasuutteen ajankohdaksi valittiin aika, jolloin muualta tehtaalta tulisi jätevettä mahdollisimman vähän, jotta nähtäisiin mallasuutteen vaikutus mittariin paremmin. Jätevedestä otettiin näytteitä viiden minuutin välein. Näytteistä mitattiin Brix-arvot, jonka perusteella valittiin näytteet, joista mitattiin COD. Näytteiden Brix-arvot ja COD-tulokset ovat esitettynä taulukossa 4. Mitattiin myös mallasuutteen COD-arvo, joka oli 744 g/l O₂.

Taulukko 4. Mallasuutteen hävityksen aikana otettujen jätevesinäytteiden Brix- ja COD-tulokset.

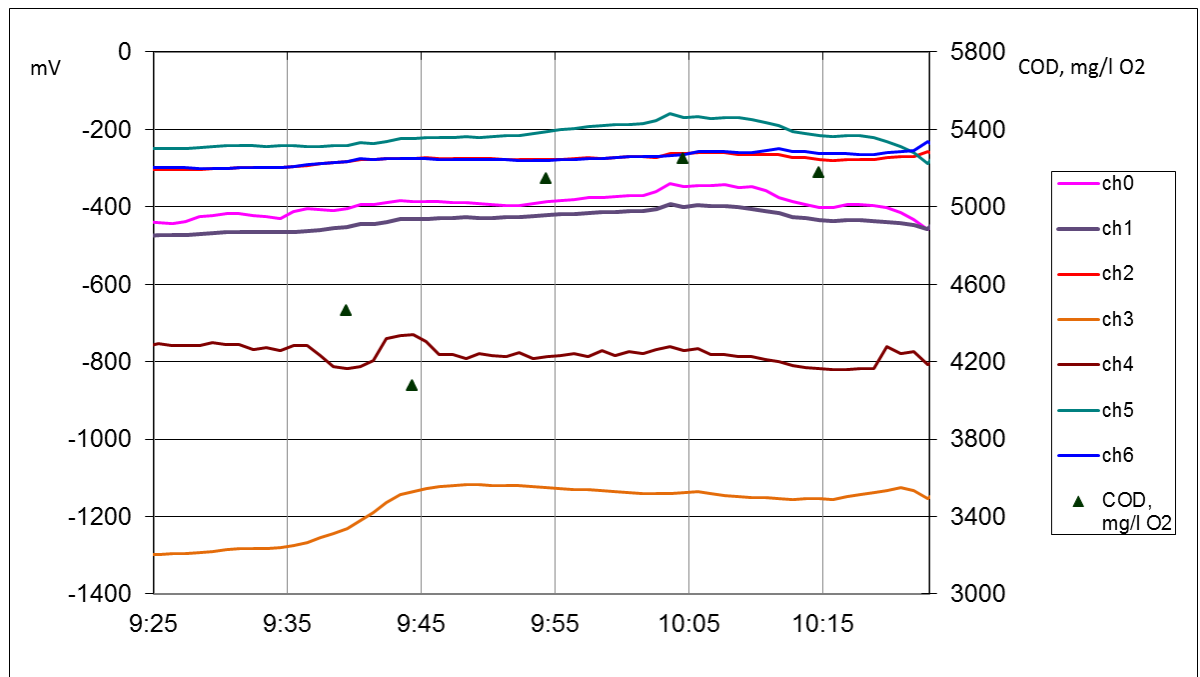
Aika	Brix	COD, mg/l O ₂
9:30	0,37	---
9:35	0,31	---
9:40	0,37	4466
9:45	0,38	4079
9:50	0,39	---
9:55	0,44	5143
10:00	0,48	---
10:05	0,64	5250
10:15	0,50	5177

Viemäriin hävitetty mallasuute oli väriltään hyvin tummaa ja voimakkaasti värjäävää. Kuvassa 14 ovat mallasuutteen hävityksen aikana otetut jätevesinäytteet aikajärjestyksessä. Näytteistä näkee hyvin mallasuutteen värjäävän ominaisuuden.



Kuva 14. Mallasuutteen viemäröinnin aikana otetut jätevesinäytteet.

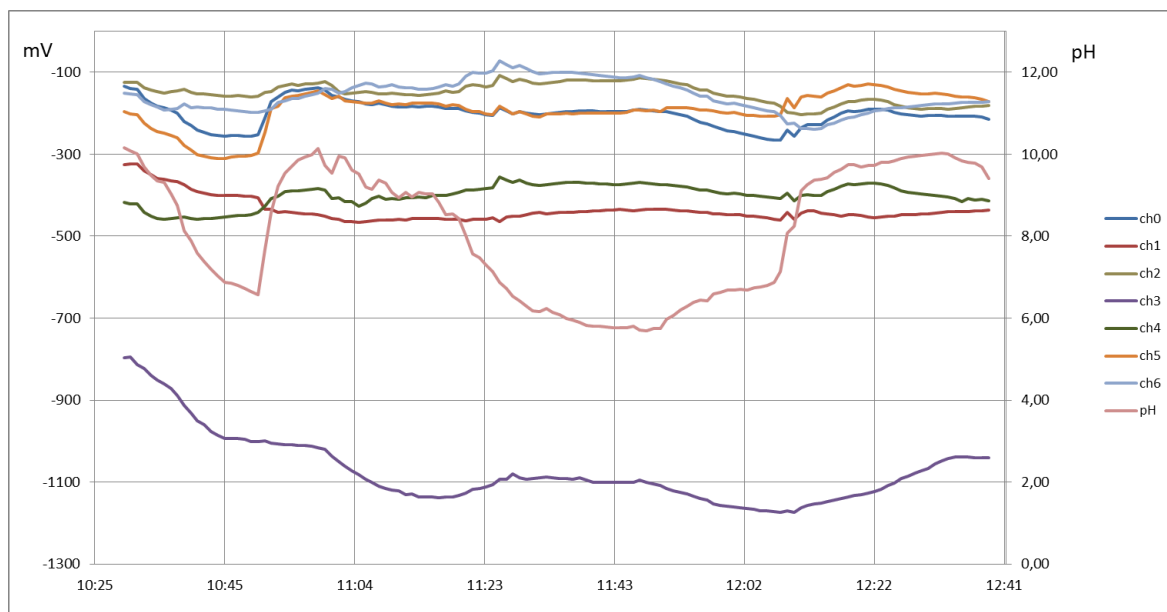
Kuvassa 15 on esitettyä LEW-100-mittarin elektrodien reagoiminen jätevedessä olleeseen mallasuutteeseen sekä näytteistä mitatut COD-pitoisuudet. Mittaussignaaliissa 3 tapahtui suuri muutos kello 9.43, mikä johtui luultavasti mallasuutteesta. Näyte, joka otettiin kello 9.45, on väriltään selvästi tummempi kuin 9.40 otettu näyte. Tämän perusteella voi päätellä, että jäteveden matka panimolta jätevesilaitokselle kestää 10 - 15 minuuttia.



Kuva 15. Mallasuutteen viemäröinnin näkyminen LEW-100-mittauksessa.

8.4.3 Oluen hävittäminen

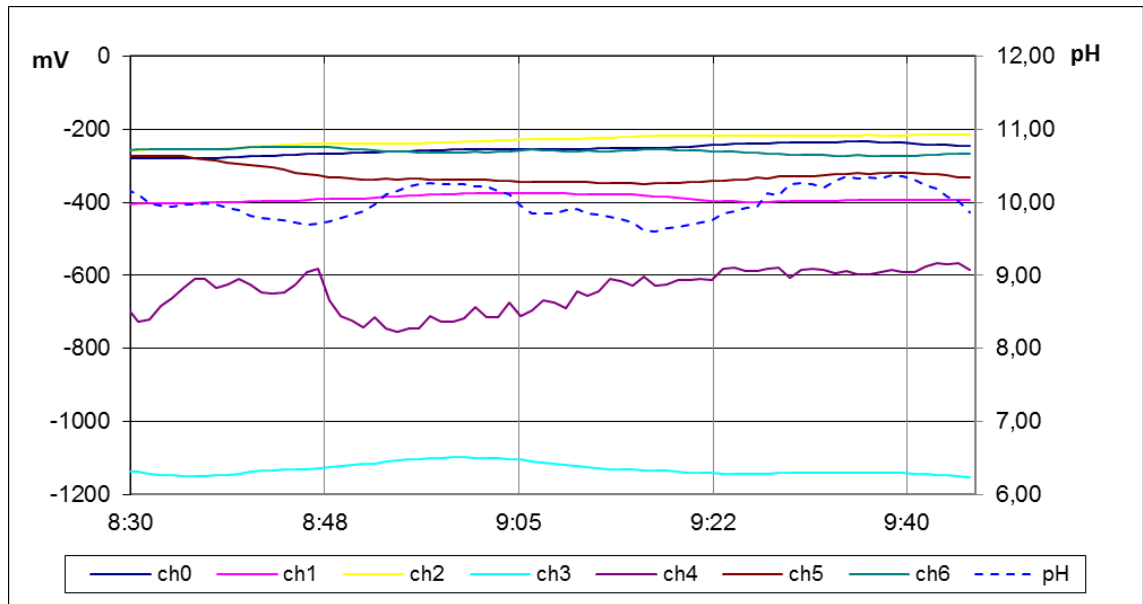
Painetankkiin oli jäänyt 20 m³ ylimääräistä olutta, joka päätettiin hävittää. Painetankin pesu käynnistettiin klo 10.40. Jätevedestä otettiin näyte klo 10.54. Näytteen COD-tulos oli 1480 mg/l O₂, joka oli melko alhainen. Mittaussignaaleissa 0 ja 5 tapahtuivat huomattavat muutokset noin kello 10.50. Myös mittaussignaalissa 3 tapahtui laskua samaan aikaan, mutta muutos oli alkanut tapahtua jo noin kello 10.30, jolloin voidaan olettaa muutoksen tapahtuneen jostain muusta. Kuvassa 16 on esitettyä oluen viemäröinnin näkyminen LEW-100-mittauksessa sekä jäteveden pH.



Kuva 16. Oluen viemäroinnin näkyminen LEW-100-mittauksessa.

8.4.4 Oluen täytön aloitus tölkkilinjalla

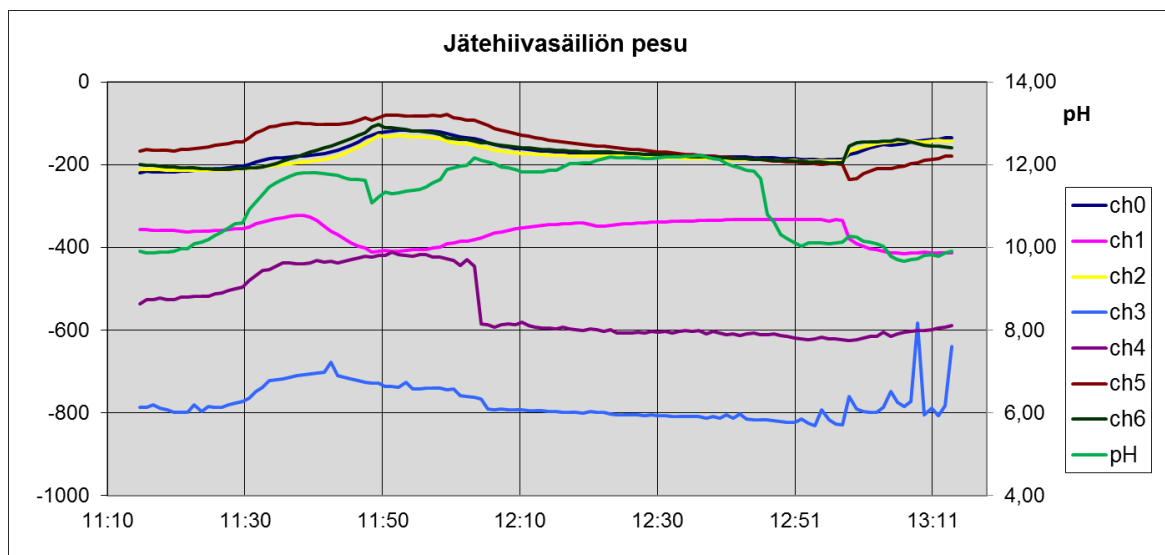
Kaikilla täyttölinjoilla suoritetaan ennen täytön aloittamista putkistoissa olevan veden syrjäytys. Syrjäytyksessä vesi työnnetään pois tuotteella. Syrjäytyksessä viemäriin päätyy myös hieman tuotetta. Myös täytön lopetusvaiheessa viemäriin päätyy tuotetta, kun putket täytetään vedellä. Kuvassa 17 on esitettyä oluen täytön aloituksen näkyminen LEW-100-mittauksessa. Tuotteen tölkitäminen aloitettiin klo 9.01, ja sitä ennen vesi syrjäytettiin putkistosta tuotteella. Olut lähti panimolta klo 8.29. Suurin muutos tapahtui mittaussignaalissa 4 klo 8.30 jälkeen, ja mittaussignaali 5 lähti laskemaan klo 8.40. Nämä muutokset ovat johtuneet todennäköisesti prosessijätevedessä olevasta oluesta.



Kuva 17. Oluen täytön aloituksen näkyminen LEW-100-mittauksessa.

8.4.5 Jätehiivasäiliön pesu

Panimolla kerätään oluthiiva talteen jätehiivasäiliöihin. Jätehiiva toimitetaan eläinten rehuaineen raaka-aineeksi. Jätehiivasäiliön tyhjennyttyä se pestään. Tarkastelun kohteena olleen jätehiivasäiliön pesu alkoi klo 11.16 ja loppui klo 13.02. Pesun alussa tapahtuu säiliön huuhtelu vedellä, jolloin poistuu myös säiliöön mahdollisesti jäänyt jätehiiva. Siksi on järkevämpää tarkastella orgaanisen kuorman kannalta pesun alkua. Kello 11.30 - 11.50 suurimmat muutokset tapahtuivat mittaussignaaleissa 6,0 ja 2. Myös signaalin 4 muutos oli melko suuri. Jätehiivasäiliön pesun näkyminen LEW-100-mittauksessa on esitettyä kuvassa 18.



Kuva 18. Jätehiivasäiliön pesun näkyminen LEW-100-mittauksessa.

9 Johtopäätökset

Mittarin elektrodit reagoivat jäteveden komponentteihin, mutta ongelmana oli se, että jätevesiä tuli eri puolilta tehdasta ja on vaikeaa määrittää, minkä osaston jätevesiin mittari reagoi milloinkin. Lisäksi yhdeltä osastoltakin voi tulla samaan aikaan erilaisia jätevesiä ja tällöin on hankalaa määrittää, mihin komponentteihin elektrodit reagoivat. Välillä myös pumppausaltaan pumppu oli pois päältä, kun jäteveden määrä altaassa oli vähäinen. Pumpun ollessa pois päältä, putkessa, jossa mittari oli, ei ollut virtausta, jolloin myös mittarin mittaustulokset eivät olleet luotettavia.

Tarkastelun kohteena olleet tuotehävitykset pyrittiin viemäröimään aikana, jolloin muualta tehtaalta tulisi mahdollisimman vähän jätevettä, jotta ne eivät häiritsisi mittausta. Tilanne, jossa muilta osastoilta ei tulisi jätevettä ollenkaan, on melko mahdotonta toteuttaa Sinebrychoffin tuotantolaitoksen kokoisessa paikassa.

Tehtaan tuotantotietojen selvittäminen vei paljon aikaa, koska osastojen tiedot on haettava eri tietokannoista eikä kaikkia tietoja ole edes saatavilla, esimerkiksi logistiikan tuotehävitysten kohdalla tiedossa on vain päivä, mutta ei kellonaikaa, ja tuotteet käytännössä saatetaan viemäröidä eri päivänä kuin kirjauspäivä on.

Työn tarkoituksena oli selvittää, soveltuuko LEW-100-mittari orgaanisen kuorman mittaamiseen, ja tällä hetkellä näyttää siltä, että mittaria voitaisiin käyttää orgaanisen kuorman mittaamiseen, täytyisi tehdä enemmän tutkimustyötä. Mittarin todettiin reagoivan paljon orgaanista kuormaa sisältäviin tuotteisiin, mutta mittausarvojen ja orgaanisen kuorman välinen korrelaatio vaihteli hyvin paljon. Tämän insinööriyön aikana saatiin siis selville, että mittaria voitaisiin käyttää havaitsemaan putkessa olevat paljon orgaanista kuormaa sisältävät tuotteet, mutta mittarin avulla ei saada selville suoraan orgaanisen kuorman määrää. Jos haluttaisiin tarkempia tuloksia, jokaisen osaston jätevesiputkeen täytyisi laittaa oma mittari, jolloin voitaisiin paremmin saada selville elektrodien reagoiminen eri komponentteihin ja orgaaniseen kuormaan.

Lähteet

1. Sinebrychoff yhtiö. Verkkodokumentti. Oy Sinebrychoff Ab.
<www.sinebrychoff.fi/yhtio/Pages/default.aspx> Luettu 23.2.2012
2. Sinebrychoffin historiaa. Verkkodokumentti. Oy Sinebrychoff Ab.
<www.sinebrychoff.fi/yhtio/historia/Pages/Sinebrychoffinhistoriaa.aspx> Luettu 23.2.2012
3. Sinebrychoff lukuina. Verkkodokumentti. Oy Sinebrychoff Ab.
<www.sinebrychoff.fi/yhtio/luvut/Pages/Sinebrychofflukuina.aspx> Luettu 23.2.2012
4. Jätevesilaitos. Toimintaohje. 2011. Oy Sinebrychoff Ab.
5. Enari T.M. & Mäkinen V. 1993. Panimotekniikka. Porvoo: Kirjapaino tt.
6. Hämäläinen, Raimo & Hantula, Paula. 2011. Työnjohtajat, panimo, Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 26.10.2011.
7. Meijer, Hannu & Kettu, Katja 2011. Työnjohtajat, virvoitusjuomaosasto, Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 26.10.2011.
8. Mertanen, Esa. 2011. Kehityspäällikkö, täyttöosasto, Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 23.11.2011.
9. Hakkarainen, Hannu. 2011. Raskasmetallien tunnistus yhdyskuntajätevedestä sähkökemiallisella mittauksella. Diplomityö. Oulun yliopisto.
10. Technology. Verkkodokumentti. Lium Oy. <<http://www.lium.fi/about-lium/lium-in-brief/technology/>> 2011. Luettu 20.2.2012
11. Nollert, Leo M.L. 2007. Handbook of water analysis. Boca Raton: CRC Press.
12. Jäteveden kemiallinen hapenkulutus. Verkkodokumentti. <report.chemind.fi/jatevedenkemiallinen> Luettu 20.2.2012
13. Biokemiallinen hapenkulutus (BOD). Valtion ympäristöhallinto. Verkkodokumentti. <www.ymparisto.fi/default.asp?node=12884&lan=fi> Luettu 21.2.2012
14. Murtomäki L., Kallio T., Lahtinen R., Kontturi K. 2010. Sähkökemialliset menetelmät. Jyväskylä: Kopijyvä Oy.

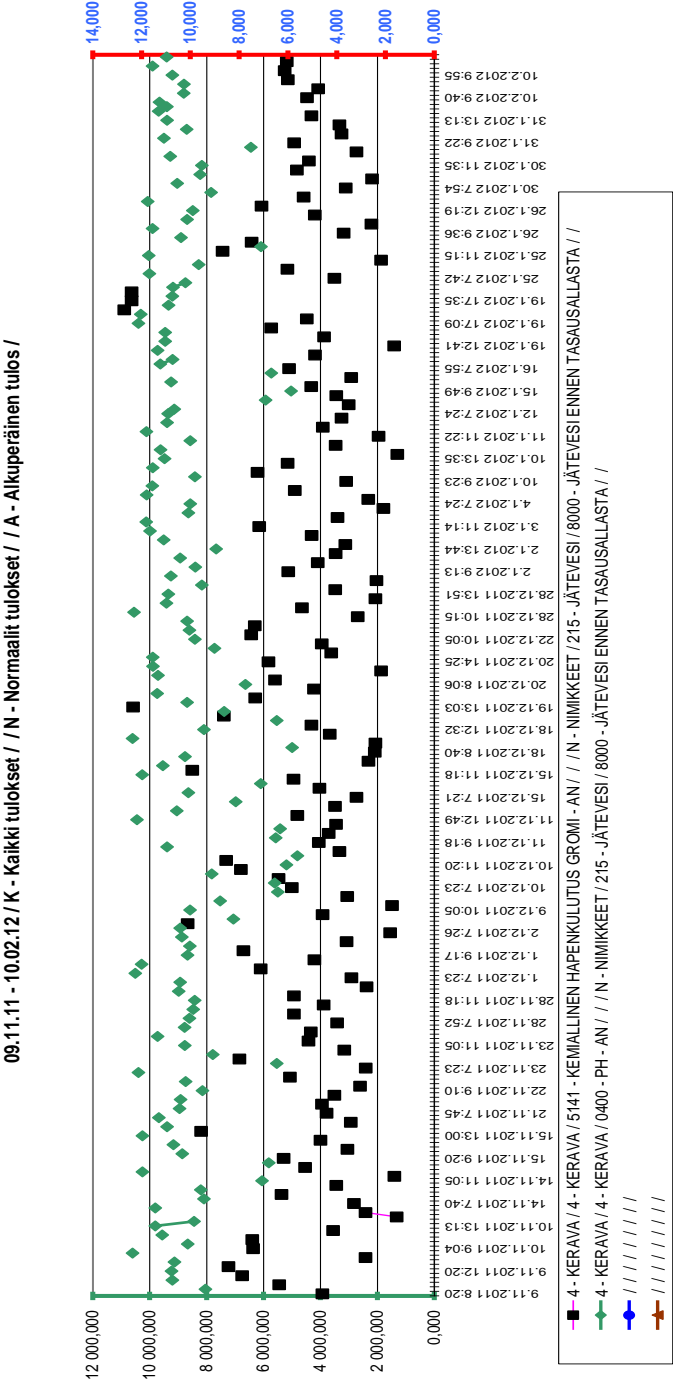
15. Lehtonen, Pekka & Lehtonen, Paula. 2008. Teknisten alojen kemia. Helsinki: WSOY Oppimateriaalit Oy.

Pvm	Aika	Kokooma- /Kertanäyte	Lämpö- tila, °C	pH	COD, mg/l O2	Virtaama, m³/d	Mittarin indeksi	ch0	ch1	ch2	ch3	ch4	ch5	ch6	Huom.
9.11.11	8:20	Kerta	22	9,38	3931	-	66,10	-73,23	-230,89	-57,66	-368,67	-107,94	-438,57	-49,28	
9.11.11	10:10	Kerta	24	10,74	5446	-	62,70	-53,35	-296,36	-29,44	-373,75	-89,91	-422,24	-67,17	
9.11.11	12:20	Kerta	28	10,77	6750	-	66,61	-87,10	-141,89	-54,08	-375,68	-101,39	-433,28	-4,71	
9.11.11	14:05	Kerta	29	10,56	7228	-	57,45	-79,41	-262,50	-39,35	-449,56	-75,29	-387,53	9,08	
10.11.11	7:10	Kerta	26	12,37	2409	-	61,79	6,49	-238,23	40,46	-395,39	-65,97	-469,25	13,69	
10.11.11	7:25	Kokooma	-	9,74	4545	1584									
10.11.11	9:04	Kerta	27	10,11	6363	-	61,94	-92,66	-274,32	-36,34	-403,83	-143,39	-405,97	-51,00	
10.11.11	10:58	Kerta	30	11,15	6389	-	51,94	-108,11	120,96	-51,79	-449,88	-168,49	-417,37	74,85	
10.11.11	13:13	Kerta	31	11,44	3554	-	59,27	-66,20	-276,42	-23,37	-429,47	-209,13	-387,32	-50,53	
11.11.11	7:30	Kerta	25	9,85	1319	-	66,63	28,58	-88,98	62,14	-348,43	-232,88	-465,88	0,64	
11.11.11	7:30	Kokooma	-	6,99	4066	1716									Putki oli tukossa, mittari ei ehkä ollut ehtinyt tasaantua näytettä otettaessa
14.11.11	7:40	Kerta	25	9,44	2821	-	39,30	-220,17	30,33	-143,53	-643,16	-298,62	-422,32	-21,72	
14.11.11	8:52	Kerta	27	9,57	5366	-	56,60	-218,59	-253,10	-198,01	-402,84	-293,86	-326,46	-172,93	
14.11.11	11:05	Kerta	25	7,06	3441	-	67,12	-95,93	-18,67	-44,89	-364,06	-201,07	-450,68	-1,41	
14.11.11	12:55	Kerta	33	11,96	1398	-	47,63	-127,74	-341,93	-98,14	-764,22	-247,29	-349,12	-155,61	
15.11.11	7:20	Kerta	27	6,78	4536	-	62,08	-158,53	-151,11	-86,04	-412,05	-276,47	-356,09	-78,20	
15.11.11	7:00	Kokooma	-	6,61	3792	2138									
15.11.11	9:20	Kerta	29	10,33	5291	-	36,73	-216,16	-311,80	-198,89	-828,85	-300,00	-334,48	-117,24	
15.11.11	11:10	Kerta	27	10,69	3047	-	39,29	-177,80	-343,45	-156,96	-625,35	-346,86	-333,29	-150,06	
15.11.11	13:03	Kerta	23	11,96	3993	-	57,83	-69,65	-313,68	-52,69	-416,68	-301,86	-331,90	-119,58	
16.11.11	7:05	Kerta	30	10,95	8187	-	38,12	-154,73	-385,69	-152,97	-686,85	-272,62	-321,82	-148,81	
16.11.11	7:00	Kokooma			3192	2380									
22.11.11	7:10	Kerta	19	10,40	3944	-	64,64	-29,66	-83,27	-23,57	-389,20	-175,94	-205,98	-107,47	
22.11.11	9:10	Kerta	26	9,50	3508	-	35,25	-179,60	-101,68	-163,10	-993,33	-343,61	-354,21	-130,62	
22.11.11	11:10	Kerta	37	10,19	2602	-	58,62	-58,94	-135,95	-74,78	-437,60	-310,78	-205,87	-86,33	
22.11.11	13:11	Kerta	25	12,13	5069	-	55,75	12,35	-258,25	-27,65	-440,42	-360,78	-317,21	-134,93	
23.11.11	7:00	Kokooma		9,59	2996	684									Näytteenotto oli keskeytynyt, käynnistetty uudestaan klo 13.47, mutta ei ollut otanut näytettä sen jälkeen. Aamulla putki oli tukossa, ei virtausta.
23.11.11	7:23	Kerta													

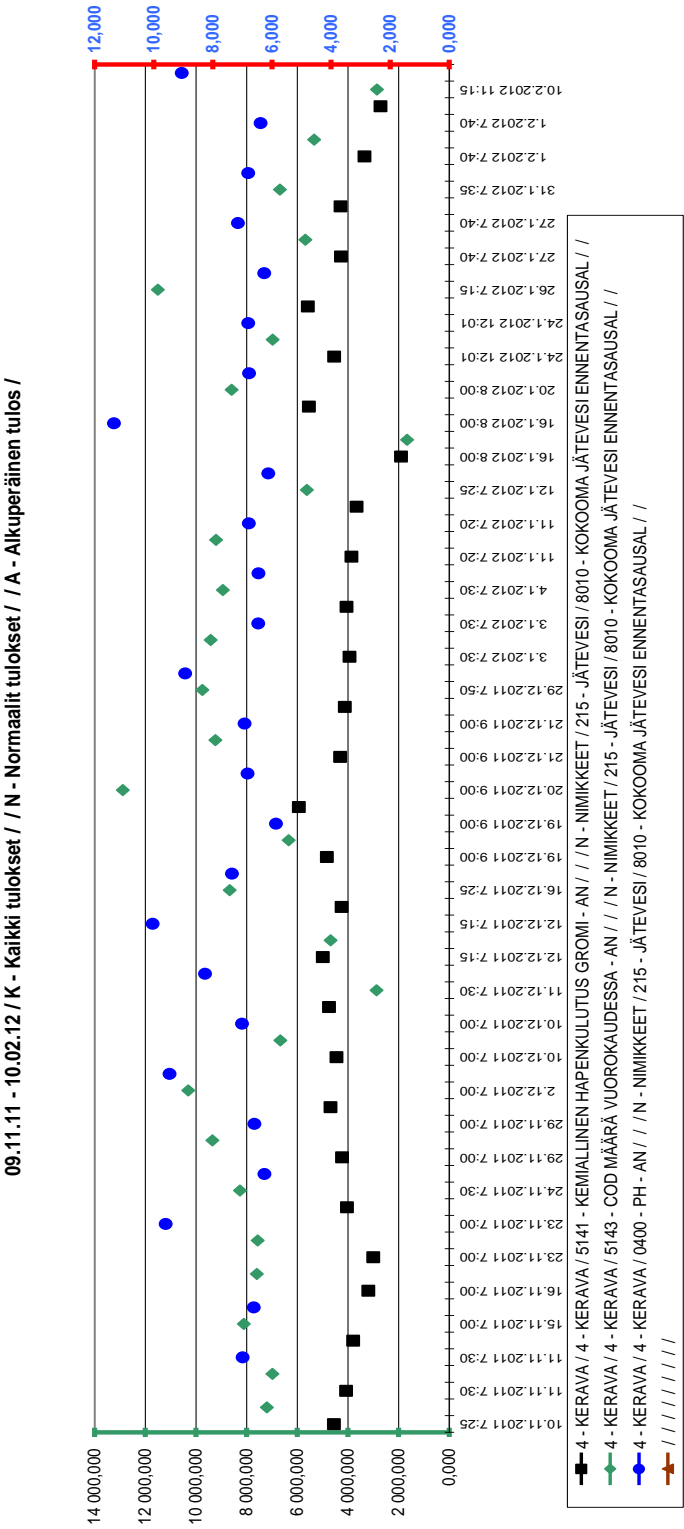
Liite 1
2 (2)

18.12.11	8:40	Kerta	28	5,83	2086		37,44	-174,26	-410,02	-104,61	-745,39	-415,50	-127,33	-153,56	
18.12.11	10:24	Kerta	20	12,37	2065		33,70	-325,28	-436,75	-267,98	-1046,14	-714,86	-298,83	-279,84	
18.12.11	12:32	Kerta	22	9,44	3673		33,70	-402,64	-474,12	-314,29	-1006,36	-675,79	-380,17	-299,83	
19.12.11	8:28	Kerta	28	6,46	4316		37,67	-268,20	-377,17	-178,14	-685,78	-626,74	-233,15	-185,23	
19.12.11	9:00	Kokooma		5,86	4829	1313									Tukos n. klo 21-8
19.12.11	10:23	Kerta	29	8,61	7394		38,15	-208,22	-385,34	-155,59	-676,76	-480,78	-176,86	-149,27	
19.12.11	13:03	Kerta	27	10,13	10579		36,60	-153,95	-405,11	-149,34	-798,46	-614,63	-209,33	-144,35	Näytteessä hiivaa.
19.12.11	15:02	Kerta	23	11,36	6291		48,97	-93,05	-414,25	-108,38	-392,17	-546,99	-85,20	-139,31	
20.12.11	8:06	Kerta	24	7,74	4228		35,65	-305,29	-267,92	-236,66	-882,62	-654,58	-329,51	-193,14	
20.12.11	9:00	Kokooma		6,82	5929	2173									Tukos n. klo 18 - 8
20.12.11	9:33	Kerta	25	11,32	5593		35,47	-227,68	-339,75	-257,46	-890,91	-617,31	-178,96	-222,38	
20.12.11	11:47	Kerta	31	11,53	1866		36,39	-256,91	-333,07	-269,60	-809,45	-464,00	-221,01	-210,43	
20.12.11	14:25	Kerta	34	11,54	5820		38,45	-165,54	-252,00	-172,85	-693,21	-453,05	-164,48	-130,46	
21.12.11	7:59	Kerta	24	9,01	3617		34,62	-346,23	-140,83	-302,24	-966,49	-703,03	-295,80	-202,51	
21.12.11	9:00	Kokooma		6,92	4302	2146									Mittari uudessa paikassa. Siirretty uuteen paikkaan 21.12.11
28.12.11	7:56	Kerta	29	10,04	6431		36,93	-160,53	-246,83	-152,07	-825,09	-417,05	-110,51	-183,46	
28.12.11	10:15	Kerta	23	12,31	2682		35,74	-241,85	-275,96	-247,94	-901,91	-342,43	-122,12	-171,31	
28.12.11	12:18	Kerta	25	10,98	4645		35,95	-269,82	-350,26	-250,73	-851,02	-363,43	-161,86	-199,13	
28.12.11	13:51	Kerta	32	10,90	2064		37,91	-90,96	-213,24	-95,30	-751,39	-435,14	-19,60	-91,52	
29.12.11	7:48	Kerta	27	9,53	3474		36,66	-267,54	-338,41	-215,27	-805,53	-381,57	-180,11	-189,80	
29.12.11	7:50	Kokooma		8,93	4120	2366									
2.1.12	7:53	Kerta	21	10,80	2026		32,67	-265,50	-390,42	-262,49	-1218,69	-517,62	-263,32	-282,83	
2.1.12	9:13	Kerta	24	9,80	5127		33,40	-252,35	-377,80	-223,17	-1130,54	-609,13	-346,11	-259,60	
2.1.12	11:49	Kerta	30	10,42	4090		35,54	-174,93	-409,50	-160,34	-905,87	-640,58	-229,24	-197,61	
2.1.12	13:44	Kerta	19	8,94	3459		32,63	-228,73	-436,25	-193,65	-1240,33	-400,28	-251,41	-203,89	
3.1.12	7:22	Kerta	26	11,09	3125		34,57	-214,53	-385,61	-221,09	-1009,18	-429,69	-263,17	-215,61	
3.1.12	7:30	Kokooma		6,46	3930	2396									
3.1.12	9:29	Kerta	30	11,65	4303		36,70	-233,35	-328,06	-230,14	-781,54	-552,66	-249,42	-220,99	
3.1.12	11:14	Kerta	31	11,81	6151		36,72	-185,16	-369,87	-186,50	-776,95	-683,22	-263,29	-192,57	
3.1.12	13:09	Kerta	24	10,08	3396		35,21	-292,40	-271,58	-264,64	-924,42	-609,37	-279,96	-233,07	
4.1.12	7:24	Kerta	26	10,00	1785		35,82	-293,00	-312,23	-295,75	-844,30	-567,66	-314,21	-269,70	
4.1.12	7:30	Kokooma		6,45	4048	2208									
10.1.12	7:42	Kerta	20	11,56	4897		32,02	-333,49	-477,79	-274,83	-1279,88	-447,93	-200,38	-257,95	
10.1.12	9:23	Kerta	31	9,81	3093		36,16	-335,69	-283,24	-305,84	-830,32	-371,50	-205,56	-225,43	
10.1.12	11:32	Kerta	28	11,54	6207		35,82	-269,76	-394,13	-269,43	-855,28	-291,26	-180,62	-218,79	
10.1.12	13:35	Kerta	25	11,06	5146		34,93	-350,31	-408,93	-306,34	-921,13	-321,36	-185,58	-199,79	
11.1.12	7:14	Kerta	33	11,22	1298		37,69	-250,22	-362,66	-287,22	-684,21	-340,13	-209,18	-230,50	
11.1.12	7:20	Kokooma		6,78	3858	2387									
11.1.12	9:21	Kerta	26	10,00	3464		36,12	-208,02	-396,09	-194,96	-850,99	-410,66	-177,81	-212,01	
11.1.12	11:22	Kerta	30	11,80	1954		36,72	-286,40	-386,00	-274,21	-760,62	-398,32	-179,72	-186,89	
11.1.12	13:40	Kerta	29	10,95	3917		36,96	-244,71	-380,81	-244,71	-739,92	-547,90	-214,06	-237,23	
12.1.12	7:24	Kerta	32	10,91	3256		37,60	-194,64	-398,14	-191,76	-709,57	-472,39	-194,50	-190,12	
12.1.12	7:25	Kokooma		6,12	3655	1538									
15.1.12	8:08	Kerta	26	6,91	3006		35,91	-85,45	-421,64	-75,26	-889,02	-236,78	-22,50	-108,29	
15.1.12	9:49	Kerta	26	5,87	3437		35,42	-165,07	-390,18	-89,38	-948,67	-259,98	-116,29	-163,69	
15.1.12	11:44	Kerta	27	10,79	4320		35,18	-247,95	-382,26	-247,14	-942,50	-451,20	-287,68	-221,83	
15.1.12	13:59	Kerta	31	6,68	2916		36,77	-313,69	-327,79	-200,82	-783,08	-521,28	-201,54	-144,79	
16.1.12	7:55	Kerta	26	11,23	5097		35,18	-367,78	-155,45	-323,43	-924,72	-412,50	-297,41	-188,60	
16.1.12	8:00	Kokooma		11,34	1899	877									CIP1 Pesukeskuksen liipasaaliön pesu 15.1.22.35 -
19.1.12	10:04	Kerta	36	11,34	4191		87,91	-295,47	-358,89	-276,39	-658,98	-564,74	-236,14	-194,14	Mittarin indeksilukeman päivitys/muutos
19.1.12	12:41	Kerta	43	11,03	1403		83,53	-320,87	-403,19	-283,59	-603,26	-613,45	-266,75	-176,04	
19.1.12	14:22	Kerta	25	11,03	3869		94,49	-259,94	-362,74	-215,75	-885,22	-418,68	-196,98	-192,57	
19.1.12	17:09	Kerta	26	12,13	5726		95,27	-216,04	-365,04	-216,90	-810,19	-387,76	-176,85	-227,90	2000 l Vinonjuoman perusmehua viemäriin klo 17. Brix:0,86
17:20	Kerta	26	12,03	4476		95,56	-223,73	-363,22	-214,26	-837,55	-369,36	-193,43	-214,43	Brix: 0,68	
17:30	Kerta	27	10,89	10890		79,13	-364,64	-407,84	-333,01	-841,11	-622,19	-314,76	-233,90	Brix: 1,61	
17:35	Kerta	27	10,74	10631		78,94	-377,04	-352,61	-342,33	-830,73	-625,68	-309,84	-206,19	Brix: 1,50	
17:40	Kerta	26	10,71	10632		78,29	-379,26	-294,65	-344,41	-856,50	-628,22	-301,40	-195,19	Brix: 1,24	
17:50	Kerta	23	10,54	—		76,35	-368,81	-204,53	-333,41	-953,05	-424,12	-294,99	-183,94	Brix: 0,83	
18:00	Kerta	22	9,87	—		76,26	-365,11	-198,67	-319,48	-989,31	-398,62	-293,99	-186,05	Brix: 0,73	
18:10	Kerta	23	9,96	—		77,20	-354,41	-198,16	-314,83	-964,66	-388,13	-275,16	-198,57	Brix: 0,69	
20.1.12	8:00	Kokooma		6,77	5533	1552									
25.1.12	7:42	Kerta	39	11,68	3510		84,59	-237,09	-380,05	-283,98	-646,03	-756,93	-304,43	-169,88	
25.1.12	9:25	Kerta	31	9,66	5156		84,27	-320,63	-312,53	-287,86	-774,30	-681,55	-358,96	-253,26	
25.1.12	11:15	Kerta	45	11,70	1864		88,41	-250,72	-395,09	-267,11	-646,33	-618,53	-256,11	-150,95	
25.1.12	13:12	Kerta	23	7,10	7437		89,35	-303,24	-380,61	-240,15	-942,11	-541,97	-278,57	-204,94	
26.1.12	7:10	Kerta	36	10,38	6414		90,19	-219,69	-367,13	-232,05	-681,26	-697,32	-294,02	-244,57	
26.1.12	7:15	Kokooma		6,26	5580	2061									
26.1.12	9:36	Kerta	41	11,55	3183		81,90	-296,30	-362,37	-302,24	-637,19	-807,24	-355,26	-191,34	
10:10	Kerta	48	10,13	2205		72,79	-295,67	-126,47	-286,01	-593,98	-735,03	-351,33	-219,46		Indeksihälytys 09:51:02, Indeksi 70.5
12:19	Kerta	33	9,90	4194		83,49	-298,72	-258,98	-294,11	-726,25	-699,21	-292,12	-240,95		
14:45	Kerta	34	11,75	6067		89,53	-210,23	-386,91	-244,73	-728,38	-682,53	-295,79	-178,32		
27.1.12	7:34	Kerta	20	9,15	4584		87,10	-292,66	-383,04	-241,60	-1035,37	-379,23	-358,98	-240,04	
27.1.12	7:40	Kokooma		7,15	4270	1330									
30.1.12	7:54	Kerta	28	10,54	3105		52,23	-585,86	-431,60	-447,09	-1173,19	-851,88	-372,21	-304,76	
9:27	Kerta	29	9,60	2179		62,51	-522,42	-425,11	-397,04	-1071,39	-796,87	-344,04	-333,81		
11:35	Kerta	22	9,53	4820		58,79	-503,41	-515,38	-383,75	-1180,35	-766,76	-364,73	-329,54		
15:15	Kerta	25	10,82	4403		61,80	-475,92	-548,31	-358,51	-1030,76	-352,06	-256,12	-272,55		
31.1.12	7:30	Kerta	29	7,52	2731		57,28	-502,18	-560,54	-399,30	-1073,90	-638,27	-422,49	-354,69	
31.1.12	7:35	Kokooma		6,80	4288	1558									
9:22	Kerta	25	11,08	4922		49,87	-572,33	-585,38	-422,36	-1150,15	-705,45	-341,47	-313,00		
11:13	Kerta	20	10,15	3254		42,25	-647,00	-529,63	-489,48	-1264,09	-751,74	-393,93	-347,72		
13:13	Kerta	24	10,95	3327		50,32	-578,90	-553,04	-437,05	-1112,61	-746,54	-319,74	-336,18		
1.2.12	7:29	Kerta	22	11,30	4319		42,16	-636,74	-600,28	-462,17	-1211,00	-437,02	-364,74	-369,81	
1.2.12	7:40	Kokooma		6,38	3339	1598									
10.2.12	9:30	Kerta	21	9,05	—		68,36	-423,45							

Kertanäytteiden COD-tulokset ja pH:t



Kokoomanäytteiden COD-tulokset ja pH:t



Tammikuun mittaustulokset